

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-283373

(43)Date of publication of application : 31.10.1997

(51)Int.Cl. H01G 7/02

(21)Application number : 08-092823 (71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD

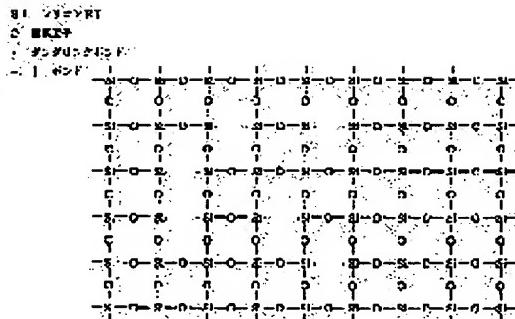
(22)Date of filing : 15.04.1996 (72)Inventor : ICHIYA MITSUO
NAKAMURA TAKURO
KASANO FUMIHIRO
TOMONARI SHIGEAKI
JIYATSUKII REBUINAA

(54) SILICON OXIDE FILM ELECTRET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a long-life silicon oxide film elelctret by using a silicon oxide film contg. Si atoms each coupled with three oxygen atoms and having a dangling bond.

SOLUTION: A silicon oxide film composed of Si atoms mostly each coupled with four oxygen atoms contains Si atoms each coupled with three oxygen atoms and having a dangling bond ($\equiv\text{Si}.\text{or}.\text{Si}\equiv$). The dangling density is approximately 10^{13} - 10^{19}cm^{-3} and the number of oxygen atoms is less than twice the number of Si atoms. This provides a long-life silicon oxide film electret good in heat resistance.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-283373

(43)公開日 平成9年(1997)10月31日

(51)IntCL^a
H 01 G 7/02

識別記号 庁内整理番号

F I
H 01 G 7/02

技術表示箇所
A

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全7頁)

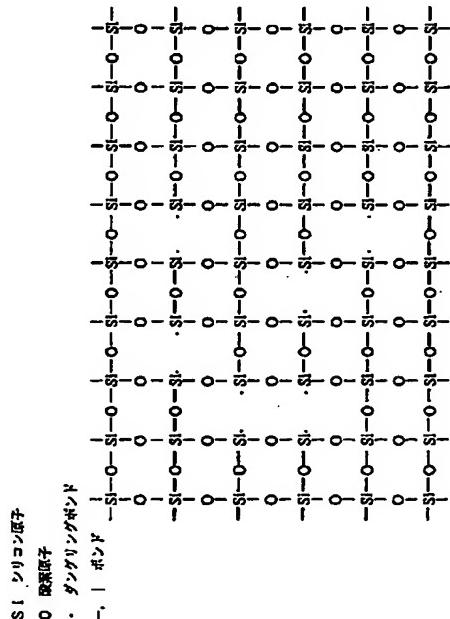
(21)出願番号	特願平8-92823	(71)出願人	000005832 松下電工株式会社 大阪府門真市大字門真1048番地
(22)出願日	平成8年(1996)4月15日	(72)発明者	一矢 光雄 大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内
		(72)発明者	中邑 卓郎 大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内
		(72)発明者	笠野 文宏 大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内
		(74)代理人	弁理士 石田 長七 (外2名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】シリコン酸化膜エレクトレット

(57)【要約】

【課題】寿命が長いシリコン酸化膜エレクトレットを提供する。

【解決手段】シリコン原子(Si)の多くが4つの酸素原子(O)と結合して構成されるシリコン酸化膜中に、3つの酸素原子と結合し且つダングリングボンドを有するシリコン原子が存在しており、このダングリングボンドに電荷を保持させている。



(2)

特開平9-283373

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】シリコン酸化膜中に、3つの酸素原子と結合し且つダングリングボンドを有するシリコン原子が存在して成ることを特徴とするシリコン酸化膜エレクトレット。

【請求項2】ダングリングボンド密度が略 10^{13} cm^{-3} 乃至略 10^{19} cm^{-3} であることを特徴とする請求項1記載のシリコン酸化膜エレクトレット。

【請求項3】酸素原子の数が、シリコン原子の数の2倍未満であることを特徴とする請求項1記載のシリコン酸化膜エレクトレット。

【請求項4】酸素原子の数が、シリコン原子の数の略1.7倍であることを特徴とする請求項3記載のシリコン酸化膜エレクトレット。

【請求項5】水素又は窒素を含有して成ることを特徴とする請求項1記載のシリコン酸化膜エレクトレット。

【請求項6】水素の不純物を略10原子パーセント、窒素の不純物を略1原子パーセント有していることを特徴とする請求項3記載のシリコン酸化膜エレクトレット。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気的に帶電したシリコン酸化膜よりなるシリコン酸化膜エレクトレットに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、永久電荷を有する絶縁膜であるエレクトレットは、静電形マイクロホンや静電リレー等に用いられている。従来のエレクトレット材料としては有機(高分子重合体)材料が使用されているが、近年では、IC・LSI等の半導体の微細加工技術を利用してエレクトレットの薄膜化・小型化を図るために、有機材料よりなる重合体エレクトレットに代わるものとして、シリコン酸化膜エレクトレットが検討されている。

【0003】シリコン酸化膜エレクトレットは、重合体エレクトレットに比べて、(1)高温でも良好な帶電安定性を有する、(2)薄膜(例えば、厚さ $10 \mu\text{m}$ 以下)化が容易である、(3)熱酸化法、プラズマCVD法、LPCVD法等の従来の半導体製造プロセスによって基板上に(熱酸化法の場合はシリコン基板上に)容易に形成することができる、等の利点を有する。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、従来のシリコン酸化膜エレクトレットの期待寿命は、数カ月程度であり、重合体エレクトレットの寿命よりも短いという問題があった。そこで、シリコン酸化膜エレクトレットの期待寿命を増大する手段として、シリコン酸化膜を電気的に帶電させる前に、ヘキサメチルジシランザン(HMDS)によって前記シリコン酸化膜を化学的に処理する技術が提案されているが、この技術は制御性・再現性が

悪く、期待寿命の増大効果も少ない。

【0005】このため、熱酸化法によってシリコン基板上に形成したシリコン酸化膜を電気的に帶電させる前に、シリコン酸化膜をアニール(予熱)するという技術が提案されている(the 7th international symposium on electrets (1991) 663,668)。しかしながら、予熱を行ったことによって期待寿命(life expectancy)が著しく増大することはなく、この予熱によって、シリコン酸化膜エレクトレットの帶電安定性を低下させてしまうことがあるという問題があった。

【0006】本発明は上記事由に鑑みて為されたものであり、その目的は、寿命が長いシリコン酸化膜エレクトレットを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】請求項1の発明は、上記目的を達成するために、シリコン酸化膜中に、3つの酸素原子と結合し且つダングリングボンドを有するシリコン原子が存在して成ることを特徴とするものであり、ダングリングボンドが存在していることによりバンドギャップの略中央のフェルミエネルギー付近にギャップ中電子状態が作られ、この電子状態の電子エネルギー準位を作っているダングリングボンドに電荷が電気的に固定されるので、その結果、耐熱性が良好で長寿命なシリコン酸化膜エレクトレットを提供することができる。

【0008】請求項2の発明は、ダングリングボンド密度が略 10^{13} cm^{-3} 乃至略 10^{19} cm^{-3} なので、フェルミエネルギー近くにこの電子状態の電子エネルギー準位が作られ、この電子状態の電子エネルギー準位を作っているダングリングボンドに電荷が電気的に固定されて、その結果、耐熱性が良好で長寿命なシリコン酸化膜エレクトレットを提供することができる。

【0009】請求項3の発明は、酸素原子の数が、シリコン原子の数の2倍未満なので、シリコンのダングリングボンドが形成されることによって、バンドギャップの略中央のフェルミエネルギー付近にギャップ中電子状態が作られて、この電子状態の電子エネルギー準位を作っているダングリングボンドに電荷が電気的に固定され、その結果、耐熱性が良好で長寿命なシリコン酸化膜エレクトレットを提供することができる。

【0010】請求項4の発明は、酸素原子の数が、シリコン原子の数の略1.7倍なので、シリコン原子の数が酸素原子に対して過剰となってダングリングボンドが形成され、バンドギャップの略中央のフェルミエネルギー付近にギャップ中電子状態が作られて、この電子状態の電子エネルギー準位を作っているダングリングボンドに電荷が電気的に固定される。その結果、耐熱性が良好で長寿命なシリコン酸化膜エレクトレットを提供することができる。

【0011】請求項5の発明は、請求項1の発明において、水素又は窒素を含有しているので、熱処理を行うこ

50

(3)

特開平9-283373

3

とによってダングリングボンドを増やすことができる。請求項6の発明は、請求項3の発明において、水素の不純物を略10原子パーセント、窒素の不純物を略1原子パーセント有しているので、HやNの一部は荷電した形で入っており、中性条件を満たすために、シリコンのダングリングボンドが荷電し、ダングリングボンドに電荷が固定される。その結果、耐熱性が良好で長寿命なシリコン酸化膜エレクトレットを提供することができ

る。

【0012】

【実施の形態】図1に本実施の形態のシリコン酸化膜エレクトレットの結合の様子の模式図を示す。ここで、図1中の「・」はシリコン原子(Si)のダングリングボンド(未結合手)を示している。本実施の形態のシリコン酸化膜エレクトレットは、図1に示すように、シリコン原子の多くが4つの酸素原子(O)と結合して構成されるシリコン酸化膜中に、3つの酸素原子と結合し且つダングリングボンドを有するシリコン原子(以下、ダングリングボンドを有するシリコン原子を「≡Si・」又は「・Si≡」と記す)が存在していることにある。このため、本実施の形態のシリコン酸化膜エレクトレットは、ダングリングボンドが存在することによりフェルミエネルギー付近にギャップ中電子状態が作られるので、この電子状態の電子エネルギー準位に電荷が電気的に固定され、つまり、ダングリングボンドに電荷が捕獲(トラップ)され、その結果、高い温度が加えられなければ放電されず、耐熱性が良好で電荷保持力が大きく長寿命なエレクトレット特性を有するシリコン酸化膜エレクトレットが得られるのである。

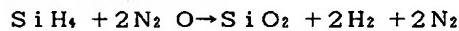
【0013】なお、図1及び後述の図2、図3、図9では、模式的に2次元の正方格子状の構造にあってあるが、実際はシリコン原子の周りを正四面体構造に4つの酸素原子が取り囲んでいて、このような四面体が隅の酸素原子を介してお互いに結びついている構造になっている。ところで、シリコン原子は4本の結合手を、酸素原子は2本の結合手をそれぞれ有しているため、純粋なシリコン酸化膜(SiO₂)の結合は図9に示す模式図のような構造になっている。これに対し、本実施の形態のシリコン酸化膜エレクトレットでは、シリコン原子のダングリングボンドを有し、図3に示すように、このダングリングボンドに酸化水素(OH)や酸化窒素(ON)が結合した構造でもよいし、水素原子(H)や窒素原子(N)が結合した構造のものでもよい。なお、HやOは原子間に存在してもよい。

【0014】以下、上記シリコン酸化膜エレクトレットの製造方法について説明する。まず、シリコン基板上又はシリコン以外の材料からなる基板上にシリコン原子のダングリングボンドを有するシリコン酸化膜を形成する。ここで、シリコン酸化膜は、基板がシリコン基板である場合には、シリコン基板を高温酸素雰囲気に入れ

4

てシリコン酸化膜を成長させる所謂熱酸化法によって形成することができる。熱酸化法としては、水分(H₂O)を含む酸素ガス中で成長させる所謂ウェット酸化法と、高純度の乾いた酸素ガス中で成長させる所謂ドライ酸化法の何れの方法を用いてもよい。また、シリコン以外の材料からなる基板を用いる場合には、Siを含む原料ガス(例えば、モノシラン: SiH₄)と酸素を含む原料ガス(例えば、亜酸化窒素:N₂O)とを気相にて供給し、原料ガスそれぞれを分解して基板上にシリコン酸化膜を堆積させる所謂CVD法によって形成することができる。なお、シリコン基板上にCVD法によってシリコン酸化膜を堆積してもよいことは勿論である。

【0015】CVD法によってシリコン酸化膜を堆積するには、例えば図4に示すような平行平板型のプラズマCVD装置30において、接地された下部電極32上に基板2を保持し、原料ガス(例えば、SiH₄及びN₂O)をガス導入口33を介して減圧状態の反応室31内に導入するとともに、高周波電源ACから周波数が例えば13.56MHzの高周波電圧を上部電極34に印加することによりプラズマを発生させ、基板2上にシリコン酸化膜1を堆積させる。この時の化学反応は例えば下記のように記述される。



ここで、ストイキオメトリーに合ったSiO₂膜を形成することができるガス流量比の時に比べて、SiH₄ガスをN₂Oガスに対して過剰に供給することによって、SiO₂を所謂シリコンリッチ(Si-rich)の状態にして(つまり、酸素原子が不足している状態にして)シリコン原子のダングリングボンドを形成している。この時、シリコン酸化膜1中の酸素原子の数はシリコン原子の数の2倍未満である。ところで、上記シリコン酸化膜1は、堆積時に酸素原子が不足しているため、シリコン原子のダングリングボンドが発生し、このダングリングボンドにSiH₄ガスのHやN₂OガスのN等が不純物として混入しやすくなり(オートドーピングされやすくなり)、Si-OH, Si-H, Si-ON, Si-N等の結合や、HやN等の格子間原子を含んでいく。

【0016】なお、CVD法でのシリコン酸化膜の形成はプラズマCVD法に限定するものではなく、例えば、原料ガスを減圧状態で熱分解して基板上に堆積させるしPCVD法等によって形成してもよい。基板2上にシリコン酸化膜1を形成した後は、例えば図5に示すような熱処理装置40において、清浄空気、H₂ガス、Arガス、N₂ガス等の何れかをガス導入口43を介して熱処理室41に導入しヒータ内蔵の基板支持台42上にシリコン酸化膜1が形成された基板2を載せ、この基板2を所定時間(例えば、1時間)だけ加熱(100°C以上)してその後室温まで冷却する熱処理を行う。ここで、熱処理前のシリコン酸化膜中に水素に関する不純物が多く

30

40

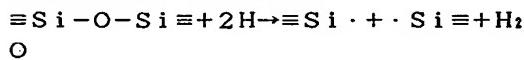
50

(4)

特開平9-283373

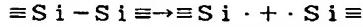
5

含まれる場合、このシリコン酸化膜を例えば清浄空气中にて熱処理することにより、例えば、



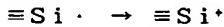
○

のような反応が生じ、シリコンのダングリングボンドが新たに形成される。また、 $\equiv \text{Si}-\text{Si} \equiv$ のような $\text{Si}-\text{Si}$ 結合においても、熱処理することによって $\text{Si}-\text{Si}$ 結合が切れて、



のようにシリコン原子のダングリングボンドが形成される。つまり、本実施の形態の製造方法では熱処理を行うことによって、ダングリングボンドの数を熱的に安定化しているのである。

【0017】なお、熱処理装置は図5の構成に限定するものではなく、加熱処理が行える装置であればよい。熱処理工程が終了した後は、シリコン酸化膜1を電気的に帯電させることによってシリコン酸化膜エレクトレットを形成する。具体的な帯電方法としては、例えば図6に示すように電子銃から電子ビームをシリコン酸化膜へ向けて照射して電子をシリコン酸化膜に導入することによって帯電させる。また、別の帯電方法として、例えば図7に示すような伝導性ワイヤ13と、伝導性ワイヤ13のカバー14と、グリッド16と、伝導性支持部材15とかなる帯電装置において、電圧Vの伝導性ワイヤ13よりコロナ放電にて発生した電荷をグリッド16の電圧V₀により電荷量を調節して伝導性支持部材15上方のシリコン酸化膜1に導入することによって帯電させる。ここで、伝導性ワイヤ13に印加する電圧V及びグリッド16に印加する電圧V₀は、例えば、それぞれ-7000ボルト及び-200ボルト程度である。ところで、帯電を行うシリコン酸化膜1はシリコン原子のダングリングボンドを有するので、正の帯電を行う場合、例えば、



のように、ダングリングボンドに正の電荷がトラップされる。つまり、ダングリングボンドが存在していることによりフェルミエネルギー付近にギャップ中電子状態が作られ、この電子状態の電子エネルギー準位に電荷が電気的に固定され、つまり、ダングリングボンドに電荷がトラップされ、その結果、高い温度が加えられなければ放電されず、耐熱性が良好で電荷保持力が大きく長寿命なエレクトレット特性を有するシリコン酸化膜エレクトレットが得られるのである。

【0018】ところで、上述の製造方法によって形成した長期安定性に優れた（数か年のオーダーの寿命を有する）シリコン酸化膜エレクトレットでは、酸素原子の数がシリコン原子の数の約1.7倍であり、3つの酸素と結合し且つダングリングボンドを有するシリコン原子のダングリングボンド密度は例えば略 $1.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であった。ダングリングボンド密度は略 10^{13} cm^{-3}

6

乃至略 10^{19} cm^{-3} であることが望ましい。ここで、酸素原子の数及びシリコン原子の数はSIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) 法により求めた値を用い、ダングリングボンド密度はESR (Electron Spin Resonance) 法によって求めた値を用いている。また、このシリコン酸化膜エレクトレットは水素の不純物を略10原子パーセント、窒素の不純物を略1原子パーセント有していることをSIMS法により確認している。なお、HやNの一部は荷電した形で入っており、中性条件を満たすために、シリコンのダングリングボンドが荷電し、ダングリングボンドに電荷が固定されるものと考えられる。

【0019】図8に、上記構成のシリコン酸化膜エレクトレットを用いて構成したマイクロホン又はイヤホン等の音響装置の側断面図を示す。この音響装置は、断面形状が略C字状の金属ケース17と、金属ケース17の中に収納される断面形状が略U字状で絶縁材料からなる部材18と、部材18の両端に固定される金属板からなる固定電極19と、絶縁材料からなるワッシャーリング20を挟んで固定電極19と対向して平行に配置される金属箔からなり音圧によって振動する振動板電極5と、振動板電極5の固定電極19と対向する側の表面に形成されているシリコン酸化膜エレクトレット1'を備え、振動板電極5は導電材料からなるリング23を介してケース17に電気的に接続されている。金属ケース17、固定電極19はそれぞれピン21、22に電気的に接続されており、ピン21、22を介して外部の電気回路に接続することができる。ここで、シリコン酸化膜エレクトレット1'と固定電極19との間には空気層ができる。このため、この音響装置を例えばマイクロホンとして用い、ピン21、22を介して電源電圧が供給されている時、音圧によって振動板電極5が振動して電極間隔（振動板電極5と固定電極19との距離）が変わるとともに静電容量が変化し、このとき生じる電圧がピン21、22を介して音声信号として取り出されるのである。また、シリコン酸化膜エレクトレット1'を設けることによって各電極間のクーロン力を強めているので、マイクロホンとして使う場合は感度を高めることができ

る。

【0020】ところで、上記音響装置は、シリコン酸化膜エレクトレット1'の厚さは $0.5 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$ 程度の薄膜に形成してあるので、電極間隔を小さくすることができ、振動板電極5の振動による静電容量の変化を大きくすることができる。なお、シリコン酸化膜エレクトレット1'は、振動板電極5に形成することを限定するものではなく、固定電極19の振動板電極5と対向する側の表面に形成してもよく、この場合は、固定板電極19として高濃度の不純物が添加されたシリコン基板を用いてもよい。

(5)

特開平9-283373

7

8

〔0021〕

【発明の効果】請求項1の発明は、上記目的を達成するために、シリコン酸化膜中に、3つの酸素原子と結合し且つダンギングボンドを有するシリコン原子が存在しているので、ダンギングボンドが存在していることによりバンドギャップの略中央のフェルミエネルギー付近にギャップ中電子状態が作られ、この電子状態の電子エネルギー準位を作っているダンギングボンドに電荷が電気的に固定されるので、その結果、耐熱性が良好で長寿命なシリコン酸化膜エレクトレットを提供することができるという効果がある。

【0022】請求項2の発明は、ダンギングボンド密度が約 10^{13} c m^{-3} 乃至略 10^{19} c m^{-3} なので、フェルミエネルギー近くにこの電子状態の電子エネルギー準位が作られ、この電子状態の電子エネルギー準位を作っているダンギングボンドに電荷が電気的に固定されて、その結果、耐熱性が良好で長寿命なシリコン酸化膜エレクトレットを提供することができるという効果がある。

【0023】請求項3の発明は、酸素原子の数が、シリコン原子の数の2倍未満なので、シリコンのダングリングボンドが形成されることによって、バンドギャップの略中央のフェルミエネルギー付近にギャップ中電子状態が作られて、この電子状態の電子エネルギー準位を作っているダングリングボンドに電荷が電気的に固定され、その結果、耐熱性が良好で長寿命なシリコン酸化膜エレクトレットを提供することができるという効果がある。

【0024】請求項4の発明は、酸素原子の数が、シリコン原子の数の略1.7倍なので、シリコン原子の数が酸素原子に対して過剰となってダングリングボンドが形成され、バンドギャップの略中央のフェルミエネルギ付近にギャップ中電子状態が作られて、この電子状態の電子エネルギー準位を作っているダングリングボンドに電荷が電気的に固定される。その結果、耐熱性が良好で長寿命なシリコン酸化膜エレクトレットを提供することがで

きるという効果がある。

【0025】請求項5の発明は、請求項1の発明において、水素又は窒素を含有しているので、熱処理を行うことによってダイングリングボンドを増やすことができる。請求項6の発明は、請求項3の発明において、水素の不純物を略10原子パーセント、窒素の不純物を略1原子パーセント有しているので、HやNの一部は荷電した形で入っており、中性条件を満たすために、シリコンのダングリングボンドが荷電し、ダングリングボンドに電荷が固定される。その結果、耐熱性が良好で長寿命なシリコン酸化膜エレクトレットを提供することができるという効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施の形態のシリコン酸化膜エレクトレットの結合の様子を示す模式図である。

【図2】実施の形態のシリコン酸化膜エレクトレットの別の結合の様子を示す模式図である。

【図3】実施の形態のシリコン酸化膜エレクトレットの
また別の結合の様子を示す模式図である

20 【図4】シリコン酸化膜の形成に用いる装置の概略構成図である。

【図5】シリコン酸化膜の熱処理に用いる装置の概略構成図である

【図6】電子鏡による蓄電方法の説明図である

【図6】電子線による帯電方法の説明図である。
 【図7】コロナ放電による帯電方法の説明図である。
 【図8】実施の形態のシリコン酸化膜エレクトレットを

備えた音響装置の概略断面図である。
【図9】純粋なシリコン酸化膜の結合の様子を示す模式

図である。

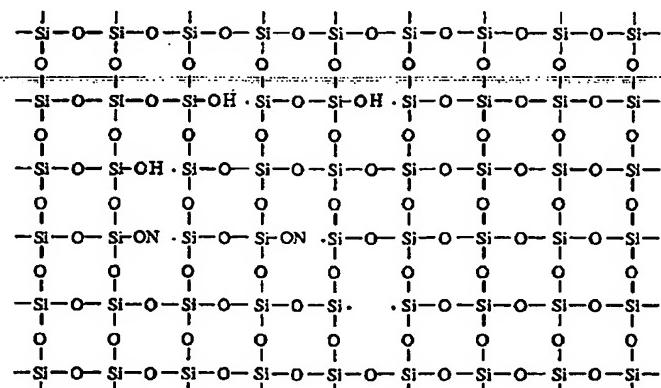
【符号の説明】

シリウス

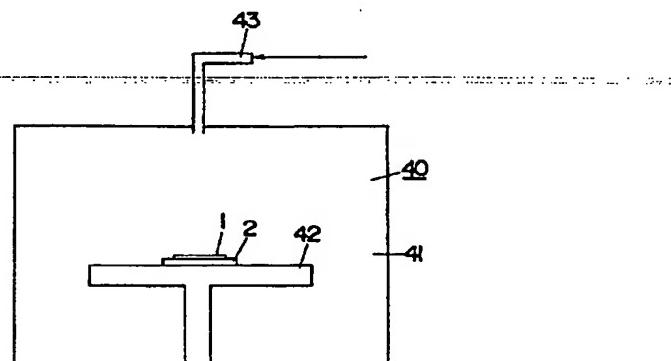
○ 酸素原子

・ タンクトリック

[図2]



[圖5]



(6)

特開平9-283373

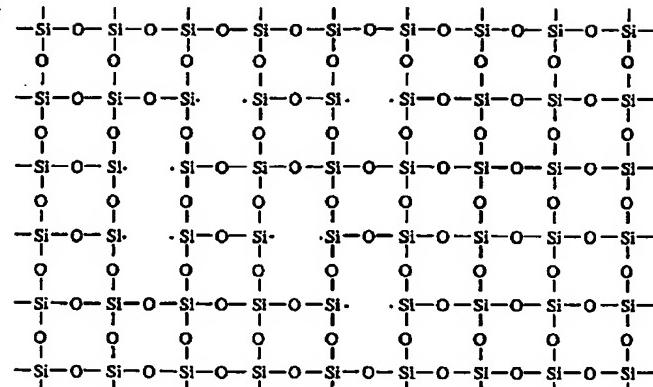
【図1】

Si シリコン原子

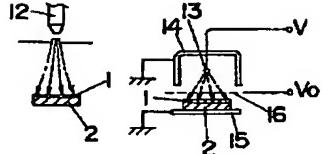
O 酸素原子

・ ダングリングボンド

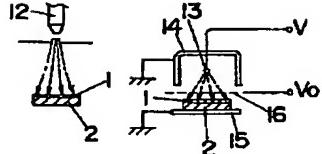
- - | ボンド



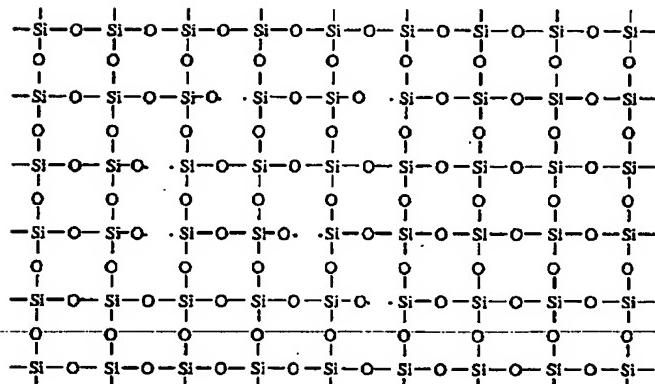
【図6】



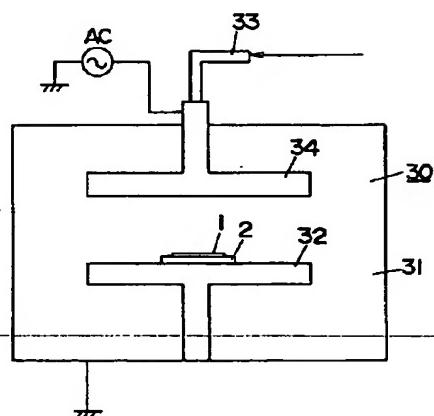
【図7】



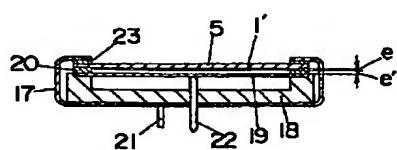
【図3】



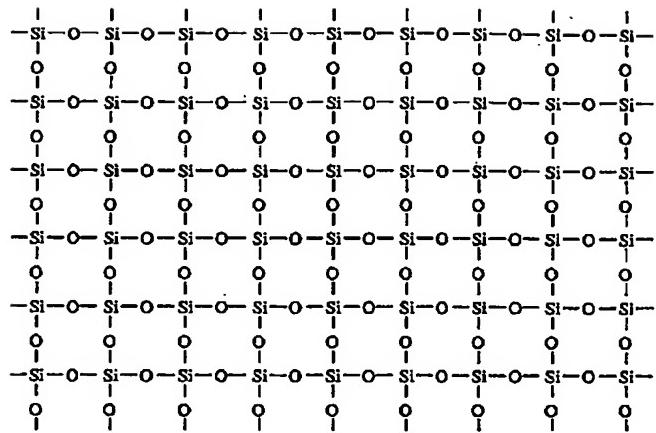
【図4】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(72)発明者 友成 恵昭
大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内

(72) 発明者 ジャッキー レヴィナー
フランス国 92210 サン-クルー アベ
ニュー ド シュレヌ 7